

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平2-48632

⑮ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号
 C 25 B 11/02 3 0 1 6686-4K
 9/00 3 0 9 7139-4K
 9/04 3 0 2 6686-4K
 11/08 Z 6686-4K
 11/12 6686-4K
 H 01 M 8/02 E 7623-5H

⑳ 公告 平成2年(1990)10月25日

発明の数 1 (全6頁)

㉔ 発明の名称 イオン浸透性膜と電極と電流コレクターとの組立品の製造方法

㉕ 特 願 昭62-213211

㉖ 公 開 平1-62489

㉗ 出 願 昭62(1987)8月28日

㉘ 平1(1989)3月8日

㉙ 発 明 者 ロバート デイ ドア アメリカ合衆国テキサス州 77486 ウェスト コロンビ
 ア ラマー ストリート 322
 ㉚ 出 願 人 ザ ダウ ケミカル アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミドランド アボツ
 カンパニー ト ロード ダウ センター 2030
 ㉛ 代 理 人 弁理士 齊藤 武彦 外1名
 審 査 官 酒 井 雅 英

1

2

㉜ 特許請求の範囲

1 次の(a)~(e)の諸工程から成ることを特徴とするイオン浸透性膜と電極と電流コレクターとの組立品の製造方法:

- (a) 多孔質電気伝導性材料の基層から電流コレクターをつくり;
- (b) この基層の少なくとも1面にフルオロポリマー・バインダーを少なくとも部分的に被覆し;
- (c) 基層上の該フルオロポリマー・バインダーの上に粒状触媒物質を付与することによって電極をつくり;
- (d) この触媒物質の上にイオン浸透性膜用のフルオロポリマー材料を溶液または分散液として、該フルオロポリマー材料が多孔質基層に浸透して触媒物質と少なくとも部分的に被覆された基層との上に実質的に連続な被覆をつくるように、分散させ;そして
- (e) 上記(a)~(d)の工程によってえられた組立品に熱および/または圧力を加えて基層中へのおよび触媒物質のまわりでの該フルオロポリマー材料の流れを増強して触媒物質を基層に接着させ且つ分散粒子の形体の該フルオロポリマー材料を触媒物質のまわりで実質的に非孔質の層に融着させて膜を生成させる。

2 ポリマー材料がエタノール、メタノール、水および一般式 $\text{XCF}_2\text{-CYZ-X'}$ 〔XはF、Cl、BrおよびIからえられ; X'はCl、BrおよびIからえられ; YおよびZは独立にH、F、Cl、Br、IおよびR'からえられ; R'は1~6個の炭素原子をもつ、パーフルオロアルキル基およびクロロパーフルオロアルキル基、からえられる〕によって表わされる化合物からえられた1種またはそれ以上の溶媒もしくは分散媒を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 溶媒もしくは分散媒が1, 2-ジブプロモテトラフルオロエタンおよび1, 2, 3-トリクロロトリフルオロエタンからえられる特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 触媒粒子がルテニウム、イリジウム、ロジウム、白金、パラジウム、またはそれらの酸化物の単独またはこれとフィルム形成性金属の酸化物との組合せ、およびコバルト酸化物の単独またはこれと他の白金族の金属または金属酸化物との組合せからえられる特許請求の範囲第1項、第2項または第3項に記載の方法。

5 2つの類似の大きさの組立品を製造し、これら2つの組立品を非孔質ポリマー表面が相互に緊密に接触するように一緒にして配置し、そして熱

および／または圧力を加えて2つの電流コレクターを含みそれらの間に非孔質のイオンの伝導性のポリマー層をもつ単一の平らな組立品を製造する工程を含む特許請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の方法。

6 基層用のフルオロポリマー・バインダーが500～2000の当量範囲をもつスルホン酸コポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の方法。

7 基層用のフルオロポリマー・バインダーがカルボン酸コポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体である特許請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の方法。

8 (a)電気伝導性材料が多孔質伝導性グラフアイト紙であり、(b)バインダーがポリテトラフルオロエチレンであり、そして(c)イオン浸透性膜用のフルオロポリマー材料が液体溶媒中の熱可塑性粉末の形体のスルホン酸コポリマーであつて、該多孔質伝導性グラフアイト紙の片面からの真空吸引に*

*よりバインダーおよびイオン浸透性膜用のフルオロポリマーを該多孔質伝導性グラフアイト紙中へ浸透させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

9 ポリマーの実質的すべてを加水分解するに十分な温度および時間においてポリマーを塩基または酸にさらす工程を含む特許請求の範囲第1項記載の方法。

10 バインダーが下記の一般式(I)によつて表わされるモノマー群から選ばれた1種またはそれ以上のモノマーと下記の一般式(II)によつて表わされる第2のモノマー群から選ばれた1種またはそれ以上のモノマーと、そして任意に下記の一般式(III)によつて表わされる第3のモノマー群から選ばれた1種またはそれ以上のモノマーとの重合から製造されたコポリマーである特許請求の範囲第1項～第9項のいずれか1項に記載の方法：

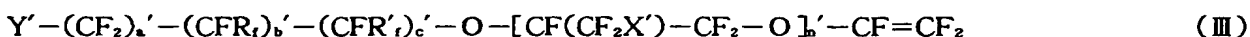


[ZおよびZ'は独立に-H、-Cl、-Fまたは-CF₃からえられる。]



[Yは-SO₂Z、-CN、-COZ、および-C(R³f)(R⁴f)OHからえられ；Zは-I、-Br、-Cl、-F、-ORおよびNR₁R₂からえられ；Rは1～10個の炭素原子をもつ枝分かれした若しくは線状のアルキル基、またはアリール基からえられ；R³fおよびR⁴fは独立に1～10個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基からえられ；R₁およびR₂は独立に-H、1～10個の炭素原子をもつ枝分かれした若しくは線状のアルキル基、*

*およびアリール基からえられ；a=0～6、b=0～6、c=0または1、ただしa+b+c≠0；Xは-Cl、-Br、-F、およびn>1のときそれらの混合物からえられ；n=0～6；そしてR_fおよびR_f'は独立に-F、-Cl、1～10個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基、および1～10個の炭素原子をもつフルオロクロロアルキル基からえられる。]



[Y'は-F、-Cl、または-Brからえられ；a'とb'は独立に0～3であり、c'は0または1であるが、a'+b'+c'≠0であり；n'=0～6；R₁およびR₁'は独立に-Br、-Cl、-F、1～10個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基、および1～10個の炭素原子をもつクロロパーフルオロアルキル基からえられ；そしてX'は-F、-Cl、-Br、およびn'>1のときそれらの混合物からえられる。]

11 Yが-SO₂Fまたは-COOCH₃であり、nが0または1であり、R₁およびR₁'が-Fであり、

Xが-Clまたは-Fであり、そしてa+b+c=2または3である特許請求の範囲第10項記載の方法。

発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は触媒電極と電流コレクターとの間の区域における電気伝導性を増大させた電流コレクター／触媒電極／膜の組立品の改良された製法に関する。このような組立品はたとえば燃料電池、水電解層、塩素-アルカリ電解層などを包含する種々の用途に有用である。本発明により製造され

る組立品は実質的に構造上安定であつて、膜の部分を現在使用されているものよりも実質的に薄くすることを可能にし、これによつて膜のイオン抵抗を減少させることを可能にする。

膜の多くの用途について苛酷な条件を考慮するとき、組立品の膜部分が実質的な構造一体性をもつことは非常に望ましい。薄い膜は破損しやすいけれども、それでも薄い膜はその減少したイオン抵抗のために望ましい。これは組立品に適切な構造上の支持を付与することと然も膜の厚さを減少させて構造上の一体性を犠牲にすることなしに膜のイオン抵抗を減少させることとの間の均衡を必要とする。

<従来の技術>

本発明に関連のある従来技術として米国特許第4272353号があげられる。そこには爾後の処理の準備として固体ポリマー電解質 (SPE) 基材膜を掻くための表面研磨技術が記載されている。米国特許第4272560号には裏打ち織物付の多重被覆で作った陰極をもつ膜が記載されており、この電極の製造には溶解コポリマーが使用される。米国特許第4182670号には粉末金属による金属基質の噴霧被覆を利用する陰極兼隔膜が記載されており、ポリマー含浸隔膜も記載されている。粉末金属 (代表的には貴金属) を含浸させた電極体は米国特許第3276911号に記載されており、そこには浸透性イオン電解物質もあげられている。米国特許第4364813号にはSPE膜をもつイオン交換材料上に析出させた触媒粒子が記載されており、この特許には付随的にスルホン基がイオン交換特徴基としてあげられている。米国特許第4366041号にはワックスで作った犠牲フィルムをもつ陰極/隔膜の組立品が記載されている。

<発明が解決しようとする問題点>

膜部分のイオン抵抗が低く且つ触媒電極と電流コレクターの部分の電気伝導性が高い構造的に安定な電極組立品を提供することは望ましいことである。この場合、膜の厚さは構造上の一体性を犠牲にすることなしに然も膜を通るイオン移動に対する抵抗を減少させるよう薄くて構造上安定なものでなければならない。本発明はこの問題点を解決するものである。

<問題点を解決するための手段>

本発明は上記の問題点を解決するための手段と

して次の(a)~(e)の諸工程から成ることを特徴とするイオン浸透性膜と電極と電流コレクターとの組立品の製造方法を提供するものである。

- (a) 多孔質電気伝導性材料の基層から電流コレクターをつくり;
- (b) この基層の少なくとも1面にフルオロポリマー・バインダーを少なくとも部分的に被覆し;
- (c) 基層上の該フルオロポリマー・バインダーの上に粒状触媒物質を付与することによつて電極をつくり;
- (d) この触媒物質の上にイオン浸透性膜用のフルオロポリマー材料を溶液または分散液として、該フルオロポリマー材料が多孔質基層に浸透して触媒物質と少なくとも部分的に被覆された基層との上に実質的に連続な被覆をつくるように、分散させ;そして
- (e) 上記(a)~(d)の工程によつてえられた組立品に熱および/または圧力を加えて基層中へのおよび触媒物質のまわりでの該フルオロポリマー材料の流れを増強して触媒物質を基層に接着させ且つ分散粒子の形体の該フルオロポリマー材料を触媒物質のまわりで実質的に非孔質の層に融着させて膜を生成させる。

<実施例>

基層は電氣的に伝導性で水浸透性のマトリックスであつて、電極又は電極から電気エネルギーを送る電流コレクターとして働く。このものは炭素布、炭素紙、炭素フェルト、金属スクリーン、金属フェルト、および多孔質金属シートを包含する種々の物質から構成することができる。然し好ましくは基層は炭素紙である。炭素紙は入手が容易であり、性能がよく、取り扱い容易で比較的安価である。

本発明に最も好ましく使用される炭素紙は低い電気抵抗をもち、基層として十分な強度を有し、そして粗さのような適切な表面特性をもち、フルオロポリマー・バインダーと基層との間に良好な結合を与えるものである。炭素紙と電極の触媒的に活性な粒子との間に良好な電氣的接触を与えることも好ましい。

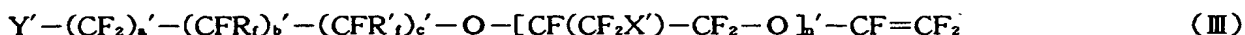
最初の工程として、基層を少なくとも部分的に好適なポリマー・バインダーで被覆する。このポリマー・バインダーはテフロンの商品名で市販されているポリテトラフルオロエチレンのようなフ

ルオロカーボンポリマーでありうる。他の好適なポリマーとして熱可塑性、非イオン型のスルホン酸コポリマー；熱可塑性、非イオン型のカルボン酸コポリマー；などをあげることができる。

フルオロポリマー・バインダーとして特に好ましいのは下記の米国特許および欧州特許出願に記載されている熱可塑性、非イオン型のパーフルオロ化ポリマー類である：米国特許第3282875；3909378；4025405；4065366；4116888；4123336；4126588；4151052；4176215；4178218；4192725；4209635；4212713；4251333；4270996；4329435；4330654；4337137；4337211；4340680；4357218；4358412；4358545；4417969；4462877；4470889；4478695；欧州特許出願公開0027009。*



[Yは $-SO_2Z$ 、 $-CN$ 、 $-COZ$ 、および $-C(R^3f)(R^4f)OH$ からえられ；Zは $-I$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-OR$ および NR_1R_2 からえられ；Rは1～10個の炭素原子をもつ枝分かれした若しくは線状のアルキル基、またはアリール基からえられ； R^3f および R^4f は独立に1～10個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基からえられ； R_1 および R_2 は独立に $-H$ 、1～10個の炭素原子をもつ枝分かれした若しくは線状のアルキル基、またはアリール基からえられ； $a=0\sim6$ 、 $b=0\sim6$ 、 $c=0$ または1、ただし $a+b+c\neq 0$ ；Xは $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-F$ 、または $n>1$ のときそれらの混合物からえられ； $n=0\sim6$ ；そして



[Y'は $-F$ 、 $-Cl$ 、または $-Br$ からえられ； a' と b' は独立に $0\sim3$ であり、 c' は0または1であるが、 $a'+b'+c'\neq 0$ であり； $n'=0\sim6$ ； R_f および R'_f は独立に $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 、1～10個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基、および1～10個の炭素原子をもつクロロパーフルオロアルキル基からえられ；そしてX'は $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、または $n'>1$ のときそれらの混合物からえられ。

バインダーは代表的には溶媒または分散液で塗布されて基層を少なくとも部分的に被覆する。溶液または分散液は当業技術において周知の種々の

*このようなポリマーは通常500～2000の当量をもつ。

フルオロポリマーとして使用するのに特に好適なのはモノマー(I)とモノマー(II)[下記参照]とのコポリマーである。任意に第3のモノマー(III)を(I)および(II)と共重合させることができる。

第1のモノマーは次の一般式によつて表わされる。



[ZおよびZ'は独立に $-H$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ および $-CF_3$ からえられ。

第2のモノマーは次の一般式によつて表わされる化合物からえられた1種またはそれ以上のモノマーから成る。

* R_f および R'_f は独立に $-F$ 、 $-Cl$ 、1～10個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基、および1～10個の炭素原子をもつフルオロクロロアルキル基からえられる。]

特に好ましいのはYが $-SO_2F$ または $-COOCH_3$ であり；nが0または1であり； R_f と R'_f が $-F$ であり；Xが $-Cl$ または $-F$ であり、そして $a+b+c$ が2または3である場合である。

第3のそして任意のモノマーは次の一般式によつて表わされる化合物からえられた1種またはそれ以上のモノマーである。

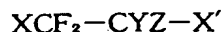
方法を使用して基層に塗布することができる。

電極を燃料電池に使用しようとするときには、好ましくはバインダーはポリテトラフルオロエチレンのような疎水性物質である。然し電極を塩素-アルカリ槽のような電解槽に使用しようとするときは、バインダーは好ましくはモノマー(I)、(II)および任意に(III)[前記のとおり]から製造されるコポリマーのような親水性物質である。

バインダーの好ましい荷重すなわち塗布量は基層面積1cm²当たり0.50～50mgであり、好ましい範囲は2.5～30mg/cm²基層面積である。

バインダーを溶液または分散液として塗布する

とき、溶媒／分散媒はたとえば水、メタノール、エタノールおよび次式によつて表わされる化合物を包含する種々の物質でありうる。



〔XはF、Cl、Br、およびIからえられ；X'はCl、Br、およびIからえられ；YおよびZは独立にH、F、Cl、Br、IおよびR'からえられ；そしてR'は1～6個の炭素原子をもつパーフルオロアルキル基およびクロロパーフルオロアルキル基からえられる。〕

最も好ましい溶媒または分散媒は1，2-ジブロモテトラフルオロエタン（フレオン114B2としてふつうに知られている） $\text{BrCF}_2-\text{CF}_2\text{Br}$ および1，2，3-トリクロロトリフルオロエタン（フレオン113として知られている） $\text{ClF}_2\text{C}-\text{CCl}_2\text{F}$ である。これら2物質のうちで、1，2-ジブロモテトラフルオロエタンが最も好ましい溶媒または分散媒である。

基層にバインダーを塗布するのに使用する溶液または分散液は溶媒／分散媒中に2～30重量%のポリマー濃度をもつことができる。好ましくはこの濃度は溶媒／分散媒中8～20重量%ポリマーである。

溶液または分散液を基層に塗布した後、この溶媒を次いで熱、真空、または熱と真空の組合せを使用して飛散させることができる。任意に、溶媒／分散媒を室温条件下で蒸発させることもできる。好ましくは、溶媒を昇温で除去する。溶媒／分散媒を除去するほかに、熱はバインダーを焼結させこれをより完全に基層に浸透して基層を包囲する。例として、ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとして使用するとき、 $300^\circ\text{C}\sim 340^\circ\text{C}$ の温度で約20分間の露出は溶媒／分散媒を除去しそしてポリテトラフルオロエチレンを焼結させるのに十分である。

本発明の方法の次の工程は触媒的に活性で電気的に伝導性の粒子を被覆基層に適用することである。複合体の構造は、この複合体を電気化学槽に使用するとき、固体ポリマー電解質（SPE）とふつうに呼ばれているものを究極的に生成する。この電極は陰極または陽極のいずれかとして究極的に使用することができる。

電気触媒的に活性な陽極材料として使用するのに好適な物質として、たとえばルテニウム、イリ

ジウム、ロジウム、白金、パラジウムのような白金族の金属または金属酸化物の単独あるいはこれとTiまたはTaのようなフィルム形成金属の酸化物との組合せがあげられる。他の好適な活性用酸化物としてコバルト酸化物またはこれと米国特許第3632498号、同第4142005号、同第4061549号、および同第4214971号に記載されているような他の金属酸化物との組合せがある。

電気触媒的に活性な陰極材料として使用するのに好適な物質として、たとえばルテニウムまたはルテニウム酸化物のような白金族の金属または金属酸化物があげられる。米国特許第4465580号にはこのような陰極が記載されている。

本発明に使用する触媒粒子は好ましくは微粉碎されており、270から400未満のメッシュ寸法（53から37ミクロン未満）の好ましい範囲をもつ。金属粉末はたとえば噴霧、触媒粒子シートの形成と該シートの基相上へのプレス、あるいは液体分散液（たとえば水性分散液）の形成の粒子の形成と塗布を包含する当業者に周知の方法によつてバインダー被覆基層に適用される。触媒粒子の好適な荷重は基層面積1 cm^2 当たり0.2～20mgであること、好ましい範囲は基層面積1 cm^2 当たり1.5～5.0mgであること、がわかつた。

別に、コポリマーを製造する。このような好適なポリマーの1つは前述のモノマー（I）、（II）および任意に（III）から製造したポリマーである。このポリマーはスルホン酸コポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体またはカルボン酸コポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体、あるいはバインダーとして使用するよう定義されている種々のポリマーである。好ましくは、コポリマーは触媒的に活性な粒子に適用するための溶媒を含む溶液または分散液中に生成させる。好適な溶媒または分散媒と混合したら、このポリマーを触媒粒子被覆基層に塗布する。基層の片面に真空を使用すると、溶媒または分散媒中のポリマーは触媒の上におよび基層中に引つ張られる。ある意味ではそれは片面上の被覆として記述しうるけれども、この被覆はそれにもかかわらず多孔質基層中に十分に浸透する。

触媒粒子被覆基層の表面にフルオロポリマーを結合させる工程において、最も便利な方法は通常の有機溶媒の使用である。使用する代表的な溶媒

11

は1, 2-ジブロモテトラフルオロエタン、メタノール、エタノールなどである。適用されるポリマー材料は実質的に非孔質のイオン交換層を形成する。

次の工程は熱および／または圧力を加えて溶媒／分散媒を除きポリマー粒子を融着させ、これによつてポリマー実質的に連続なシートにすることである。また、熱および／または圧力は触媒粒子および基層のまわりのポリマーの被覆を増強する。たとえば、260～320℃の範囲の温度への露出が触媒粒子および基層へのポリマーの結合に一般に好適である。この温度範囲は過度の熱によつて生ずるポリマーの熱的劣化の開始によつて主として限定される。圧力は好ましくは十分に高く且つ結合を達成する期間保持される。1つの実施例において、圧力は昇温において約1分間約5 kg/cm²まで加えることができる。

改良された電極構造体の製造における次の工程はこの構造体を非イオン型からイオン型に加水分解することである。加水分解はポリマーがスルホン酸ポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体またはカルボン酸ポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体である場合、該ポリマーを塩基性材料で処理する

12

ことによつて達成しうる。また、ポリマーがカルボン酸ポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体である場合、酸溶液を使用してポリマーを加水分解することもできる。たとえば、スルホン酸ポリマーの熱可塑性非イオン性前駆体において、完成された構造体を80℃の昇温で16時間、25重量%の水酸化ナトリウム中で加水分解することができる。

完成された物品は使用しうる状態にある。代表的な寸法の実施例として、構造一体性の必要のために5～10ミル(0.125～0.25mm)の範囲の厚さの膜に遭遇することも珍しいことではない。本発明の最終製品は1～2ミル(0.025～0.05mm)の範囲の又はそれ以下の厚さの膜を生ぜしめることができる。従つて膜を通るイオン移動の抵抗はかなりの量だけ低下せしめられる。

別の実施例において、等しい大きさの2枚の同様のシートを、基層が組合せ物の外側に面し各シートのポリマー層が他のシートのポリマー層に対して接触するように、相互に接触させて配置する。次いで隣接シートをプレスに入れて適当な圧力および／または熱を加えると、それらのシートは一緒に結合する。